Über die Emissionsspektra des negativen Glimmlichtes und der positiven Säule bei Metalldämpfen von Cd und Zn.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Alexander Pospielow

aus Tula (Rußland).

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1907.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1907.

198

Zu Beginn der spektroskopischen Untersuchungen hatte man allgemein die Ansicht, daß einem jeden Element an sich und in seinen Verbindungen nur ein Spektrum zugehört, das sogenannte „charakteristische“ Spektrum für das betreffende Element. Die Unterschiede in den Spektren eines und desselben Elements, welche schon damals beobachtet wurden, erklärte man meistens dadurch, daß die untersuchten Stoffe nicht ganz rein waren, sondern fremde Substanzen beigemischt enthielten. Diese Ansicht wurde dadurch umgestoßen, daß A. Mitscherlich[1]) bei den Verbindungen des Kalziums mit Chlor, Brom und Jod Unterschiede in den Spektren nachwies, und ebenso bei zahlreichen anderen Metallen. Vielleicht noch tiefer griff die Entdeckung Plückers und Hittorfs[2]) ein, daß ein elementares Gas bald Banden- bald Linienspektrum besitzt. Gegen diese Versuche wurden zuerst viele Bedenken erhoben, jetzt sind sie allgemein anerkannt. Die letztgenannten Forscher haben u. a. für Stickstoff und Schwefel je zwei Spektra gefunden: ein Banden- und ein Linienspektrum. A. Schuster[3]) hat ein zweites Linienspektrum des Sauerstoff gefunden.

Es zeigte sich weiter, daß auch die einatomigen Metalldämpfe wie Cadmium- und Zink-Dampf[4]) und Quecksilberdampf[5]) je ein Banden- und Linienspektra besitzen; dasselbe ist auch bei Argon der Fall.

In den Arbeiten von Balmer, Rydberg, Kayser und Runge u. a. über die Gesetzmäßigkeit in den Spektren[6]) wurden

Die Ausführung der vorliegenden Untersuchung wurde wesentlich erleichtert durch die Mittel, welche der Elisabeth Thompson Fund in Boston in liebenswürdiger Weise Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann bewilligt hatte.

[1]) A. Mitscherlich, Phil. Trans. 163. 639—658. 1873.

[2]) Plücker and Hittorf, Phil. Trans. 155. 1—29. 1865.

[3]) A. Schuster, Phil. Trans. 170. 1. 37. 1879.

[4]) E. Wiedemann und Schmidt, Erlang. Ber. 27. 136. 1897 und Jones Wied. Ann. 62. 30. 1897.

[5]) E. Warburg, Wied. Ann. 40. 14. 1890. J. M. Eder und Valenta. Denkschr. Wien. Akad. 61. 401. 1894.

[6]) Kayser, Handbuch der Spectroscopie Bd. II 468 u. w.

Gleichungen aufgestellt, welchen die Schwingungszahlen einer mehr oder weniger grossen Zahl der Linien jedes einzelnen Elements gehorchen. Die Formel Balmers umfasst alle Linien des Wasserstoffs. Für die anderen Elemente mußten bald zwei, bald drei und noch mehr Gleichungen aufgestellt werden ohne daß doch diese alle Linien umfasst hätten. H. Deslandres[1]) hat Gleichungen für die Bandenspektra gefunden. Es zeigte sich, daß der Bau der Bandenspektren und derjenige der Linienspektren nicht durch Gleichungen derselben Form dargestellt werden konnte; das spricht neben anderem gegen den „allmählichen" Uebergang (im Sinne der Theorie Wüllners) des Linienspektrums in das Bandenspektrum; und man kann sicher annehmen, daß die beiden Arten von Spektren auch durch verschiedene Träger bedingt sind.

Für die Metalle liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor, welche die verschiedenen Spektra eines und desselben Elements untersuchen und die Bedingungen auffinden sollen, unter denen in Entladungsröhren die einen oder die anderen Linien eines Elements auftreten, obgleich in diesem Falle die Bedingungen wohl einfacher und übersichtlicher gelagert sind, als bei dem Vergleich zwischen Funken- und Bogenspektrum. Wenn es sich nicht nur um die Feststellung der Linien bezw. Banden handelt, sondern auch um die Ermittelung der Bedingungen unter denen sie auftreten, so gestaltet sich die Untersuchung der Metalle, die einen hohen Siedepunkt haben, sehr schwierig, und doch sind solche Untersuchungen erforderlich, da bei diesem am einfachst gelagerten Falle am ehesten eine Prüfung stattfinden kann, wie weit eine Anwendung der Elektronentheorie auf die Lichtemission in Entladungsröhren zu Resultaten führt.

Erst bei einer ziemlich hohen Temperatur ist der Dampfdruck der Metalle so hoch, dass der Glimmstrom auftreten kann. Das Glas der Gefäße, besonders solcher mit eingeschmolzenen Elektroden springt an den Stellen, wo die zu untersuchenden Metalle sich befinden, sehr leicht; oft greifen die Metalldämpfe das Glas an. Das erklärt, warum auf diesem Gebiete noch nicht viel geleistet wurde. Es liegen aber doch manche Arbeiten vor, welche dieser Frage von verschiedenen Spektren der Metalle gewidmet sind. Erwähnt seien die Arbeiten von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]), Jones[3]), Kalähne[4]). In der

---

[1]) H. Deslandres, C. R. 103. 375. 1886 und noch weitere Abhandlungen dieses Forschers.

[2]) E. Wiedemann und Schmidt, Wied. Ann. 57. 454. 1896.

[3]) Jones, Wied. Ann. 62. 30. 1897.

[4]) A. Kalähne, Wied. Ann. 65. 815. 1898.

ersten Arbeit wurden verschiedene Metalle und Verbindungen in Röhren mit äußeren Elektroden untersucht; dabei wurden die Banden in den Cd- und Zn-Spektren festgestellt. Jones hat Untersuchungen über Cd-, Zn- und Quecksilberverbindungen in Röhren mit inneren Elektroden ausgeführt; diese Untersuchungen bezogen sich auf einen Teil des Glimmstromes. Auch Kalähne hat seine Beobachtungen über Cd-Dampf fast ausschließlich am Leuchten der positiven Säule gemacht.

Von anderen Metallen wurde eingehend das Quecksilber seitens Eder und Valenta[1]) und neuerdings von J. Stark[2]) untersucht. Die Spektra des Na-Dampfes hat Wood[3]) untersucht.

Ich selbst untersuchte Cd- und Zn-Dämpfe in Entladungsröhren mit inneren und äußeren Elektroden. Dabei wurden die Unterschiede der Spektren in verschiedenen Teilen des Glimmstromes speziell berücksichtigt; zugleich wurden Potentialmessungen angestellt.

Die Arbeit wurde im Jahre 1906—1907 im physikalischen Institut der königlichen Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann ausgeführt.

Die Elektrolumineszenzspektra.

Wenn eine chemische Verbindung unter gewissen Bedingungen das Bandenspektrum[4]) und unter anderen das Linienspektrum zeigt (dies hat schon Mitscherlich bei den sogenannten Verbindungsspektren festgestellt), so liegt die Vermutung nahe, daß wir es im ersten Falle mit der Ausstrahlung der Molekel, im zweiten mit der Ausstrahlung des Atoms zu tun haben. Anders liegen die Verhältnisse, wenn ein und dasselbe Element bald ein Banden- bald Linienspektrum zeigt. Besonders ist schwer erklärlich, wie dies bei einatomigen Elementen zustande kommen kann, bei denen nach rein chemischer Auffassung keine weitere Dissociation möglich ist.

Die Frage über die Natur der Spektren von Elementen wurde schon längst aufgeworfen. Nach der Theorie von E. Wiedemann[5]) haben die Linienspektra der Elemente ihren Grund in Oszillationen an isolierten Atomen; die Banden-

---

[1]) J. Eder und Valenta, Denkschr. Wien. Akad. 61. 401. 1894.

[2]) J. Stark, Wied. Ann. 16. 410. 1905. Ausserdem andere Arbeiten über Zn-Dampf und andere Metalle J. Stark und Siegl. Ann. d. Ph. 21. 457. 1906; J. Stark und Kinoshita. Ann. d. Ph. 21. 470. 1906.

[3]) R. Wood, Phil. Mag. 8. 293. 1904.

[4]) Auf die Ursachen der verschiedenen Arten von Bandenspektren einzugehen würde zu weit führen.

[5]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. 500. 1878; Wied. Ann. 10. 234. 1880.

spektra dagegen haben ihren Grund in Schwingungen der Atome im Molekül. Diese oszillatorischen Bewegungen sind periodisch und müssen in dem umgebenden Lichtäther auch periodische Schwingungen hervorrufen. Bei den Bandenspektren (der unzersetzt leuchtenden Verbindungen) sind es die Verrückungen der einzelnen ganzen Atome, die ein Molekül bilden, gegeneinander, die das Leuchten[1]) hervorrufen. Eine niedere Temperatur ist für das Auftreten der Bandenspektren bei einfachen Gasen[2]) günstig, und das Gas soll entsprechend hoch temperiert sein um die einzelnen Moleküle in ihre Atome zu zerlegen, um also ein Linienspektrum zu zeigen. Die für das Zerfallen des Molekül in die Atome nötige Wärmemenge wurde von E. Wiedemann beim Wasserstoff experimentell bestimmt[3]).

In letzter Zeit hat die Frage über die Natur der Spektren ein neues Interesse vom Gesichtspunkt der Elektronentheorie aus erhalten. Eingehend hat sich mit der Frage besonders J. Stark beschäftigt[4]). Auf Grund der Elektronentheorie hat er folgende Hypothese über die Entstehung der Spektren von verschiedenen Ordnungen ausgesprochen. Das kontinuirliche Spektrum bildet die Ausstrahlung eines Gases, wenn die Jonen bei ihrer translatorischen Bewegung an neutrale Teilchen stoßen. Die Ausstrahlungsperiode wird nicht durch die chemische Natur des Elements, sondern durch die Dauer des Stoßes bedingt. Dadurch, daß in einem Gase jede mögliche Stoßdauer vorkommt, kann die Ausstrahlung eines Gases, in dem nur die Jonen vorhanden sind, alle möglichen Wellenlängen besitzen.

Das Linienspektrum gibt die Ausstrahlung des positiven Atomjons, das aus einem neutralen Teilchen gebildet wird, wenn ihm ein negatives Elektron durch einen Stoß seitens anderer Elektronen abgerissen wird.

Das Bandenspektrum entsteht durch die Ausstrahlung eines neutralen Systems: positives Restatom und negatives Elektron. Das kann dann eintreten, wenn an Stelle der Jonisation eine Neutralisation überwiegend eintritt.

Die Elektronentheorie versucht weiter das Auftreten von verschiedenen Linienspektren bei einem und demselben Element zu erklären, und zwar stellt sie es in Zusammenhang mit nicht überall gleichen Beschaffenheiten der negativen Elektronen, hauptsächlich mit ihrer Geschwindigkeit, die von Ort zu Ort sehr verschieden sein kann. Wenn ein negatives

---

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. 241. 1889.
[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. 510. 1878.
[3]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. 234. 1880.
[4]) J. Stark ‚Die Elektrizität in Gasen. 1902. 440 u. a.

Elektron in der positiven Säule des Glimmstroms mit relativ kleiner Geschwindigkeit imstande ist ein Elektron von einem neutralen Teilchen abzutrennen, so vermögen die negativen Elektronen im negativen Glimmlicht (ihre Geschwindigkeit ist hier am größten) zwei und mehr Elektronen abzureißen. Hieraus folgt, daß erstens: das Linienspektrum in der positiven Säule von demjenigen im negativen Glimmlicht verschieden sein kann und zweitens, daß das Linienspektrum des negativen Glimmlichtes im Glimmstrom linienreicher sein muss, als das Linienspektrum in der positiven Säule desselben Elements.

Die Versuche mit Quecksilberdampf von Eder und Valenta [1]) und von J. Stark bestätigen diese Folgerung der Theorie. Das „linienreichste" Spektrum des Quecksilber, welches Eder und Valenta beobachteten, zeigte sich bei den Versuchen von J. Stark [2]) im Glimmlicht.

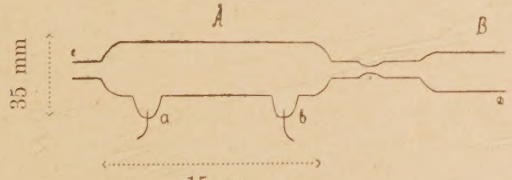
Meine Versuche mit Kadmium- und Zinkdampf bestätigen auch diese Folgerung der Theorie. Das Linienspektrum von Cd im negativen Glimmlicht, wo die Geschwindigkeit der Elektronen ca. 300 Volt/cm entsprach [3]), zeigte mehr Linien, als das Spektrum der positiven Säule mit einer Geschwindigkeit der Elektronen von ca. 16 Volt/cm (der Potentialgradient). Ganz dasselbe zeigte sich auch beim Zn-Dampf. (Der Kathodenfall beträgt ca. 220 Volt/cm, der Potentialgradient ca. 20 Volt/cm).

Die Apparate.

Das Entladungsrohr.

Während der Versuche wurden sehr verschiedene Formen des Entladungsrohres verwendet. Die einfachste Form der-

Figur 1.



selben (Fig. 1) besteht aus zwei Teilen A (15 cm lang, 3,5 cm innere Weite) und B. Man führt das Metall in das Rohr B

[1]) J. M. Eder und Valenta, Denkschr. Wien. Akad. 61. 401. 1894.
[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. 16. 497. 1905.
[3]) S. unten: Die Potentialmessungen in Cd- und Zn-Dämpfen.

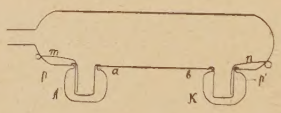
ein und schmilzt das Ende desselben zu. Bei c wird das Rohr an die Pumpe angeschmolzen. Das Rohr B und einen Teil des Rohres A steckt man in einen elektrischen Ofen (s. u.) Nach der Evakuation des Rohres erwärmt man den Ofen bis zu 400—500° unter fortwährender Weiterevakuation. Das Metall destilliert aus B in das Rohr A. Dann schmilzt man nach der Abkühlung des Ofens das Rohr B ab.

Das Rohr A steckt man hierauf in den Ofen, schmilzt das Metall und verteilt es auf die beiden „Elektrodenvertiefungen“ a und b. Wenn man nicht die Absicht hat das Rohr bei verschiedenen Drucken des Stickstoffs zu untersuchen, schmilzt man es von der Pumpe ab.

Die Vorbereitung derartiger Röhren ist mit großen Schwierigkeiten verbunden; sie springen bei der Abkühlung, sogar bei einer sehr langsamen. Außerdem kann der geringste kalte Luftstrom, sowie eine Ungleichheit der Temperatur an verschiedenen Stellen des Ofens und schon die Entladung selbst das Zerspringen der Röhre hervorrufen.

Die Cd- und Zn-Dämpfe haben dabei starke Neigung mit dem Platin (an den Elektroden) eine Legierung zu bilden (s. u.); die Elektroden schmelzen dann rasch, und das Rohr springt an der Einschmelzstelle. Von längerer Lebensdauer zeigten sich Röhren mit hineingesetzten Glasnäpfchen, in welche vorher destilliertes Metall eingelegt war. Ein solches Rohr stellt die Figur 2 dar.

Figur 2.



Die gläsernen Näpfchen p und p' passen in die Mündungen a und b und hängen frei. Die Elektroden m und n sind mit Einschmelzglas bis an das untere Ende isoliert, welches am Boden der Näpfe liegt.

Einfacher herzustellen sind Röhren mit eisernen Fingerhüten, welche zur Entfernung der Gase zuerst stark erhitzt werden müssen, ehe sie in das Rohr gelegt werden. In diesem Falle wurden die Elektroden wie gewöhnlich in A und K eingeschmolzen.

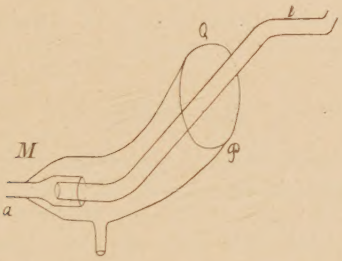
Außer der beschriebenen Methode benutzte ich auch Kugeln mit äußeren Elektroden. In dem Kapitel: „Versuche mit äußeren Elektroden“ (s. u.) wird diese Methode eingehend beschrieben werden.

Evakuation der Röhren.

Die Versuche wurden meistens bei ziemlich niedrigen Drucken des Stickstoffs angestellt; 0,01; 0,1; 1 mm und 2 mm Quecksilberdruck waren die meistens verwendeten Drucke. Die Verdünnungen wurden mit einer Sprengel'schen Fallluftpumpe hergestellt und mit einem Mac-Leod'schen Manometer gemessen; die verwendeten Schliffe und Hähne waren ausschließlich mit Quecksilber gedichtet.

Bei der Verteilung des geschmolzenen Metalls auf die Vertiefungen, war es notwendig das ganze Rohr um eine horizontale Axe zu drehen. Die gebräuchlichen Schliffe[1]) lassen das nicht zu. Ich habe mir daher eine derartige Vorrichtung „horizontale Quecksilberdichtung" konstruiert, welche eine genügend große Drehung gestattet. Die Form dieser horizontalen Quecksilberdichtung[2]) zeigt die Fig. 3.

Figur 3.



Um das Ende der Röhre a, zu der das Ende der passend gebogenen Röhre l zugeschliffen ist, wird der Ansatz M für das Quecksilber angeblasen. Die in der Richtung PQ elliptisch geblasene Mündung des Ansatzes gestattet die Drehung des mit l verbundenen Rohres um eine horizontale Axe; die Drehung wird natürlich um so größer sein, je länger das Verbindungsrohr l ist.

Der elektrische Ofen.

Die elektrische Öfen haben bedeutende Vorzüge: sie erlauben sehr hohe und dabei sehr gleichmäßige Temperaturen zu erhalten ohne doch die Luft des Zimmers zu verderben.

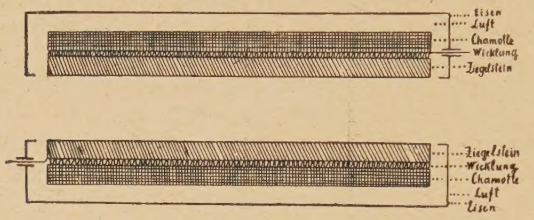
---

[1]) W. Kahlbaum, Zeitschr. f. Instr. 14. 21. 1894.; ibid. 21. 265. 1901.

[2]) Diese Vorrichtung wurde in der Erlanger Universitäts-Glasbläserei v. Hildebrand gemacht.

Während der Arbeit benutzte ich verschiedene elektrische Öfen. Der einfachste Ofen war von folgender Form [1]). (Fig. 4.)

Figur 4.



Die Temperaturmessung.

Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement Konstantan-Eisen gemessen. Dasselbe wurde vermittelst Messungen in Dämpfen verschiedener Stoffe geeicht. Die Temperaturkurve des Elements ergab sich als eine Gerade. Höhere Temperaturen konnten extrapoliert werden.

Der Strom.

Für die Entladungsröhren mit inneren Elektroden wurden von einer Hochspannungsbatterie 500—1000 kleine Akkumulatoren benutzt; der eine Pol der Röhre war geerdet. Zur Messung der Stromstärke diente ein Präzisionsmilliampèrmeter (von Kaiser und Schmidt). Die Stromstärke wurde in Grenzen von 0,05 bis 20 Milliampère verwendet.

Für die Kugeln mit äußeren Elektroden lieferte den Strom eine (schon früher aus Mitteln des Elisabeth-Thompson Fund angeschaffte) 20plattige Influenzmaschine, welche mit einem Wassermotor betrieben wurde.

Stickstoffdarstellung.

Die Versuche wurden mit Stickstoff angestellt, um sowohl in den Röhren, als auch in den Kugeln eine Oxydation des Metalles zu vermeiden.

Zum Zweck der Darstellung des Stickstoffs löst man 53 g Salmiak in ca. 200 cm Wasser auf, erwärmt die Lösung und

[1]) Diese einfachste Form des Ofens, bei der die Temperatur längs des Ofens nicht ganz konstant war, genügte für meine Zwecke; solche, bei der eine viel größere Konstanz erreicht wurde, hat im hiesigen Institut Herr Pater A. Schwarz gebaut und in Phys. Zeitschr. 18. 1906 beschrieben.

[2]) Erdman, Anorganische Chemie 1900. S. 151.

fügt dieser 70 g Natriumnitrit zu. Beim Erhitzen dieser Lösung entwickelt sich der Stickstoff. Die Reaktion geht folgendermaßen vor sich:.

$$NaNO_2 + NH_4Cl = NH_4NO_2 + NaCl = N_2 + 2H_2O + NaCl.$$

Das so dargestellte Gas wurde durch Pyrogallussäure und konzentrierte Schwefelsäure geleitet, bevor es in die betreffenden Röhren eingelassen wurde.

Der Spektralapparat.

Der Spektralapparat konnte mit optischen Teilen aus Glas oder aus Quarz benutzt werden. Die aus der Entladungsröhre austretenden Strahlen wurden durch eine Linse aus Glas oder Quarz von 4 cm Brennweite auf den Spalt eines Spektralapparates vereinigt. Bei den optischen Teilen aus Glas war die auflösende Kraft des Apparates so groß, daß auf der photographischen Platte die Cd-Linien 480 $\mu\mu$ und 361,2 $\mu\mu$ ca. 21,5 mm weit von einander abstanden. Bei der Quarzanordnung war natürlich die Dispersion kleiner, dieselben Linien standen hier um ca. 15 mm weit von einander ab.

An Stelle des Okulars des Beobachtungsrohrs konnte man auch eine photographische Kamera anbringen.

Zur Einstellung des Spektralapparates stellte man vor den Spalt des Spektralapparates genau an Stelle der Entladungsröhre den Lichtbogen eines Handregulators (ca. 10 Amp.); in den positiven Pol des Lichtbogens führte man ein dünnes Glasrohr hinein; das Glas schmolz, die doppelt erscheinende Na-Linie war dabei glänzend hell, was eine feine Einstellung der angebrachten Kamera zuließ.

Die Bestimmung der Wellenlängen.

Auf photographischen Platten wurden außer den zu untersuchenden Spektren das Vergleichsspektrum, oft auch die Skala aufgenommen. Als Vergleichsspektra wurden das Cd-Funkenspektrum, das Zn-Funkenspektrum und das Spektrum der Ederschen Pb-Cd-Zn-Legierung[1]) benutzt. Da die Versuche nicht mit weit fürs Rot sensibilisierten Platten (Agfachromoplatten) ausgeführt waren, stellte ich auch Beobachtungen mit dem Auge an. Für diese Beobachtungen, welche sich auch bei Aufnahmen sehr nützlich für die Orientierung und Aussuchung des zu untersuchenden Teiles des leuchtenden Rohres zeigten, wurde die Skala des Apparates durch die bekannten

[1]) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. p. 47.

Metallsalze, Geisslerschen Röhren mit H_2, Hg u. s. w. mehrfach geeicht[1]). Die Genauigkeit dieser Messungen war natürlich nur gering; weil es sich jedoch in diesem Gebiet gewöhnlich um wohl bekannte Linien handelte, war ein Irrtum ausgeschlossen.

Die Linien auf den aufgenommenen Platten wurden mit einem Abbeschen Komparator ausgemessen. Zuerst wurden die Abstände der einzelnen Linien auf einem Vergleichsspektrum von einer Normallinie aus gemessen (für Cd 480 $\mu\mu$, für Zn 481 $\mu\mu$). Die Ergebnisse mit den zugehörigen Wellenlängen wurden in einer Tabelle zusammengestellt. Es wurden dann die Abstände der einzelnen Linien auf irgend einem Spektrum von derselben Normale gemessen; die zugehörigen Wellenlängen ergaben sich aus der Tabelle durch gewöhnliche Interpollation.

Versuche mit inneren Elektroden.

Da die Erscheinungen der leuchtenden Dämpfe in Entladungsröhren in hohem Grad sich mit der Art der Erregung ändern, hatte ich es für zweckmäßig zuerst die Erscheinungen in Entladungsröhren mit inneren Elektroden zu betrachten und dann zu den Erscheinungen bei den Röhren mit äußeren Elektroden überzugehen.

Kadmium-Dampf.

Die Erscheinung der leuchtenden Entladung war sowohl in Cd- als auch in Zn-Dampf mit der Temperatur des Ofens sehr veränderlich. Höchst wahrscheinlich ist hier nicht die Temperatur des Ofens, sondern der veränderliche Dampfdruck der Cd- und Zn-Dämpfe maßgebend. Die Temperatur der einzelnen Teile der Entladung läßt sich nicht ohne weiteres ermitteln, jedenfalls ist sie eine ganz andere als diejenige des Ofens. Leider ist dieser Dampfdruck der Metalle noch nicht eingehend untersucht. Nur eine Arbeit von Barus[2]), ist dieser Frage gewidmet. Barus hatte den Dampfdruck der Metalldämpfe (Cd, Zn, Bi, S) beobachtet; seine Beobachtungen hat er durch die Formel von Dupré-Hertz ausgedrückt. Die Formel lautet:

$$\log p = k - m \log T - \frac{n}{T}$$

wo p-Druck, T-Absolute Temperatur, k, m und n Konstanten sind. Barus gibt für die Konstanten folgende Werte:

[1]) E. Wiedemann und Ebert, Physikalisches Praktikum. 1897. S. 231.
[2]) C. Barus, Phil. Mag. (5.) 29. S. 143—153. 1890.

Tabelle I.

	k	n	m
Cd	20,63	7443	3,868
Zn	20,98	8619	3,868

Berechnen wir nach dieser Formel die Dampfdrucke für verschiedene Temperaturen, so erhalten wir:

Tabelle II.

	300°	400°	500°	600°	700°
Cd	0,0093 mm	0,4266 mm	7,12 mm	53,09 mm	260 mm
Zn	0,00019 „	0,017 „	0,479 „	5,31 „	36,3 „

Es sei hier bemerkt, daß die Messungen von Barus erst von 1—2 cm Druck beginnen, d. h. für kleinere Drucke hat die von ihm geprüfte Formel nur den Wert einer Extrapollationsformel.

Im folgenden ist unter dem „wahrscheinlichen Dampfdruck" der aus der Formel von Barus berechnete Dampfdruck verstanden.

In Cadmium-Röhren kann man folgende Hauptstadien des Leuchtens unterscheiden.

1. Das Anfangsstadium bei niedriger Temperatur des Ofens, bei kleinen Dampfdrucken. Bei ca. 320° C. wird auf der Kathode ein kleines bläuliches Leuchten bemerkt; auf der Anode war weißlich-grünes Leuchten vorhanden. Im Intervall 340°—360° C. (wahrscheinlicher Dampfdruck von 0,1 bis 0,2 mm) hatte das Kathodenlicht schon violette Farbe; die erste Kathodenschicht erschien gelb. Das positive Licht (ungeschichtete) war grün mit rotem Anodenlicht. Der Kathodenfall war normal, jedoch war der absolute Wert desselben etwas niedriger, als der meist beobachtete (285 Volt statt 300 Volt).

2. Stadium der Schichtenbildung. Bei ungefähr 390°—400° begann die Schichtung des positiven Lichtes hervorzutreten. Die Schichten der positiven Säule sind nach der Kathode konvex, nach der Anode spitz; sie waren grünblauer Färbung mit rötlich-violettem Saum nach der Anode zu. Das negative Glimmlicht war violett bis blau.

3. Ungeschichtete positive Säule. Die ganze Entladung bestand aus zwei scharf von einander getrennten Teilen, von fast gleicher Größe aber sehr verschiedener Farbe. Das Kathodenlicht d. h. das negative Glimmlicht zeigte rote Farbe, die ungeschichtete positive Säule war zuerst grün, bei höherer Temperatur des Ofens wurde sie blau und dann tiefblau. Es ist schwierig genau festzustellen, unter welchen Bedingungen sich die geschichtete positive Säule in die ungeschichtete verwandelt. Es scheint jedoch, als ob steigende Temperatur (steigender wahrscheinlicher Dampfdruck) und größere Stromstärke diese Umwandlung hervorzurufen vermögen. Der Druck des Stickstoffs in den Röhren ist auch nicht ohne Einfluß auf die Schichtung. Die Röhren mit einem tiefen Druck des Stickstoffs (0,01—0,05 mm) zeigten keine Schichtung mehr, während die Röhren mit höherem Druck[1]) (0,5 mm bis 1 mm) bei derselben Temperatur des Ofens und bei derselben Stromstärke die geschichtete positive Säule besaßen. Der normale Kathodenfall wurde in den beiden letzten Stadien beobachtet. Die große Helligkeit des Leuchtens im letzten Stadium war besonders günstig für die Beobachtungen und Aufnahmen der Spektren. Zahlreiche z. Tl. unten mitgeteilte Potentialmessungen wurden in diesem Stadium ausgeführt.

4. Oberhalb von 550° wurde ein weiteres Stadium des Leuchtens beobachtet, welches durch eine sehr starke Entwickelung des negativen Glimmlichts charakterisiert ist.

Wir wollen diese Form des Leuchtens als Endform bezeichnen. Zu der vorher roten Farbe des Glimmlichts mischt sich jetzt noch gelb. Die blaue Farbe der positiven Säule verblaßt, die Länge der positiven Säule verkürzt sich, das rote Licht dringt in den blauen Teil ein. Der Kathodenfall war in diesem Stadium schon nicht mehr normal, der Anodenfall war auch größer als in irgend einem anderen Fall (bis 150 Volt). In der Endform verschwand auch fast der bedeutende Unterschied zwischen den Spektren der beiden Teile.

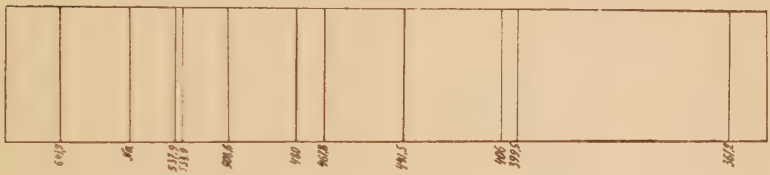
Die Spektra der ersten und zweiten Form der Entladung konnten nicht photographiert werden, die der ersten ihrer

[1]) Die Beobachtungen der Spektren und die Messungen des Potentials wurden an zwei Arten von Röhren angestellt: entweder wurden sie bei einem bestimmten von Versuch zu Versuch wechselnden Druck p (p war an dem Mac-Leod-Manometer abgelesen) abgeschmolzen, oder man ließ die Röhren an der Pumpe; nach kurzer Zeit war jedoch so viel Metall in das enge Verbindungsstück abdestilliert, daß dies einen vollkommenen Verschluss bildete. In beiden Fällen mußte der Dampfdruck des Metalls der im Ofen herrschenden Temperatur entsprechen. Dafür spricht auch, daß nach beiden Methoden hergestellte Röhren bei gleicher Temperatur gleiche Spektralerscheinungen und gleiche Potentialgradienten zeigten.

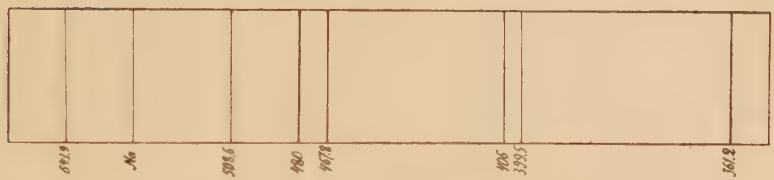
Lichtschwäche, die der zweiten ihrer Unstabilität wegen. Es wurden nur Beobachtungen mit dem Auge gemacht; sie ergaben, daß in dem Spektrum der positiven Säule zwei Banden vorhanden waren, deren Kanten auf ca. 450 $\mu\mu$ und 430 $\mu\mu$ gemessen werden konnten (wie das auch schon E. Wiedemann und Schmidt, Jones, Kalähne beobachteten). Im negativen Glimmlicht trat die Linie 441,5 $\mu\mu$ hell hervor. Die Figur 5 gibt die Resultate zeichnerisch wieder, welche für das dritte Stadium der Entladung erhalten wurden.

Figur 5. Cd.

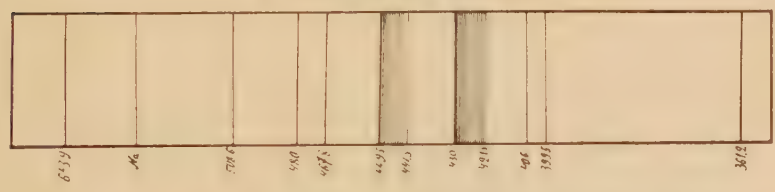
A. Spektrum des negativen Glimmlichts.



B. Spektrum der positiven Säule.



C. Dasselbe mit Banden.



In der Tabelle III sind dieselben Resultate tabellarisch gegeben. Gleichzeitig ist auch eine Schätzung der Intensität gegeben, wobei 10 die stärkste Linie bezeichnet.

Das negative Glimmlichtspektrum ist also linienreicher, als das Spektrum der positiven Säule; hier treten gegen das positive Spektrum neu auf: 537,9 $\mu\mu$, 533,9 $\mu\mu$, 441.5 $\mu\mu$. Bei höherer Temperatur tritt in den negativen Glimmlichtspektrum noch die Linie 361,2 $\mu\mu$ auf, welche gewöhnlich in der positiven Säule zu beobachten ist. Die Linien 406 $\mu\mu$, 399,5 $\mu\mu$ sind im negativen Glimmlicht schwächer, als in der positiven

Säule. Bei hohem Druck ändert sich das ganze Bild. Im Spektrum des positiven Lichtes erschien ein kontinuierlicher Grund, welcher sich von ca. 467 $\mu\mu$ bis zu 420 $\mu\mu$ erstreckte. Es zeigten sich auch die beiden Banden von 449,5 $\mu\mu$ an bis 441,5 $\mu\mu$ und von 430 $\mu\mu$ bis 421,5 $\mu\mu$. (Fig. 5, C).

Tabelle III.

Cd. (Fig 5. A, B, C).

Wellenlängen	Spektrum des negativen Glimmlichtes A	Spektrum der positiven Säule B	Spektrum der positiven Säule C
643,9	10 (stark)	8 (zieml. stark)	8 (zieml. stark)
537,9	6 (mitt. stark)	fehlt	fehlt
533,9	6 (mitt. stark)	fehlt	„
508,6	9 stark	9 stark	9 stark
480	10 stark	10 stark	10 „
467,8	9 stark	9 stark	9 „
449,5 ↓ 441,5	fehlt / 7 mitt. stark	fehlt / fehlt	Kante d. Bande. 7 (mitt. stark) / Bande (bei dem hohen Druck)
430 ↓ 421,5	fehlt	fehlt	Kante d. Bande. 7 (mittl. stark)
406	1 (s. schwach)	4 (schwach)	4 (schwach)
399,5	1 (s. schwach)	4 schwach	4 (schwach)
361,2	9 zieml. stark	10 stark	10 stark

Zink-Dampf.

Für das Zink habe ich meistens die Röhren mit hineingelegten Näpfchen benutzt; außerdem wurden die Röhren aus hartem Glas geblasen, weil sie eine höhere Temperatur [1]) vertragen sollten, und Vorversuche gezeigt hatten, daß die Röhre aus weichem Glas bei 600° C. zusammengedrückt wurden und dann sprangen. Das allgemeine Bild des Leuchtens war ähnlich demjenigen bei Cd, indessen zeigten sich jetzt andere Farben.

1. Anfangsstadium — bei niederer Temperatur: rosa-rötliche Farbe.

2. Schichtungsstadium. Die Schichtung begann bei ungefähr 500° C. — also bei ungefähr 0,5 mm Dampfdruck. Auf der Kathode ist die erste Kathodenschicht blau, das negative Glimmlicht dagegen rot. Die Säule besteht aus fünf bis sieben Schichten, welche gegen die Kathode konvex sind und bläu-

[1]) Schmelzpunkt des Cadmiums 315° C (bei normalem Druck).
„ „ Zinks 412° C („ „ „).

liche Farbe besitzen, im ganzen dagegen rot gefärbt sind. Das Anodenlicht ist rot. Allmählich mit steigendem Dampfdruck (mit steigender Temperatur des Ofens) nimmt die rote Farbe der Schichten ab, die blaue Farbe wird stärker. Der Kathodenfall ist in diesem Stadium normal (ca. 250 Volt), der Anodenfall beträgt ca. 50 Volt.

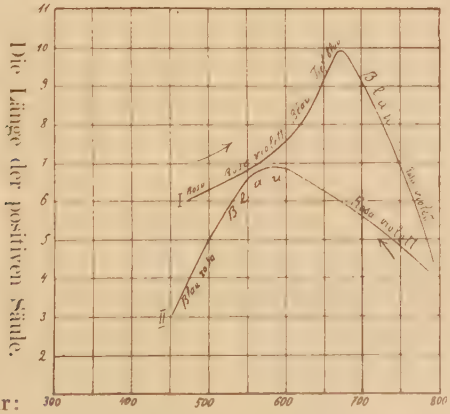
3. Bei ungefähr 600° C. (also bei 5 mm Dampfdruck) beobachteten wir schon die blaue ungeschichtete positive Säule. Das negative Glimmlicht ist rot. Der Kathodenfall ist teils normal, teils aber anormal.

4. Die Endform des Leuchtens charakterisiert sich durch die starke Entwicklung des roten Glimmlichts, dessen Farbe jetzt auch Gelb[1]) beigemischt ist.

Die blaue positive Säule geht sehr zurück; das rote Leuchten umgibt das blaue Licht. Der Kathodenfall zeigte sich nicht normal, bei kleinen Drucken des Stickstoffs betrug er bis 600 Volt.

Figur 6 stellt die Änderung in der Farbe und der Gestalt des leuchtenden Feldes beim Zn-Dampfe dar, wie es bei verschiedenen Temperaturen des Ofens, also bei verschiedenen Dampfdrucken, vor sich geht. Das Bild bezieht sich auf die positive Säule, weil sich ihre Farbe und die Länge besonders stark änderten. Das Bild kann nur eine qualitative Bedeutung haben. Die Ordinaten stellen die Länge der positiven Säule dar (die Längeneinheit ist = 0,5 cm), die Abszissen entsprechen den Temperaturen des Ofens. (Ich mußte mich auf die Konstruktion der Kurve mit den beobachteten Temperaturen — nicht mit

Figur 6.



[1]) Die gelbe Farbe wird sich vermutlich dadurch erklären lassen, daß bei so hoher Temperatur das Glas angegriffen wird; dabei entwickelt sich Na-Dampf; die Na-Linie ist in der Tat glänzend sichtbar.

den wahrscheinlichen Drucken — beschränken, da es sonst nötig wäre, eine ungemeine große Abszisse zu verwenden.)

Die Kurve I bezieht sich auf die Erscheinung bei steigender Temperatur, die Kurve II stellt die Erscheinung bei sinkender Temperatur dar. Gleichzeitig sind die Farbenänderungen angegeben. Man sieht also, daß die Länge der positiven Säule sich mit steigendem Dampfdruck vergrößert, aber nur bis zu einem gewissen Maximum; dann verkleinert sie sich wieder.

Die Aufnahmen ergaben folgende Resultate:

1. Es gelang ein Spektrum der geschichteten positiven Säule aufzunehmen (T = 540° bis 560° C., der Druck des Stickstoffs 2,5 mm.)

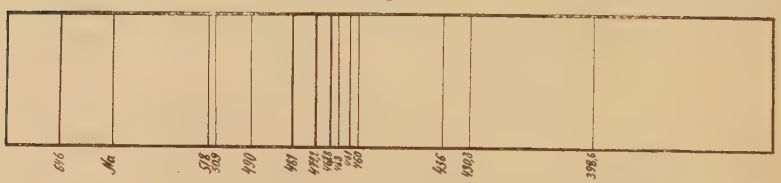
Außer dem Linienspektrum waren auch Banden vorhanden; zwei Banden mit scharfen Kanten nach Rot, die Lage derselben war 430 $\mu\mu$, 424 $\mu\mu$. (Fig. 7 C.). Die Banden der positiven Säule waren auch in der Endform konstatiert, doch überwog hier

2. das kontinuierliche Spektrum. Es erstreckte sich von 470 $\mu\mu$ bis 400 $\mu\mu$. (T = ca. 650°, der Druck des Stickstoffs 5.10^{-2} mm).

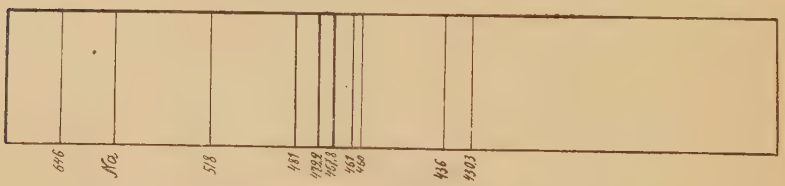
3. Die Linienspektra des negativen Glimmlichtes und der ungeschichteten positiven Säule sind auf der Fig. 7 (A u. B) zeichnerisch wiedergegeben.

Figur 7. Zn.

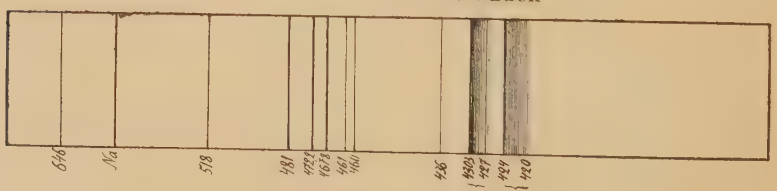
A. Spektrum des negativen Glimmlichts.



B. Spektrum der positiven Säule.



C. Dasselbe mit den Banden



Dabei ist zu bemerken, daß die Linie 463 $\mu\mu$ hauptsächlich im negativen Glimmlicht vorhanden ist; in der positiven Säule ist sie nur bei niedriger Temperatur bemerkbar, in demjenigen Stadium des Leuchtens, in dem die positive Säule aus roten Schichten bestand. Die Linien 436 $\mu\mu$ und 430,3 $\mu\mu$ dagegen traten meistens in der positiven Säule hervor, im negativen Glimmlicht erschienen sie nur bisweilen und schwach (auf der Aufnahme von der Endform des Leuchtens, ungefähr bei 760° C.).

Die Tabelle IV enthält die Ergebnisse der Aufnahmen bei Zn-Dampf. Zugleich ist auch eine Schätzung der Intensität gegeben.

Tabelle IV.

Wellenlängen	Spektrum des negativen Glimmlichts A	Spektrum der positiven Säule B	Spektrum der positiven Säule mit Banden C
646	10 (stark)	8 (zieml. stark)	8 (zieml. stark)
518	6 (mitt. stark)	6 (mitt. stark)	6 (mitt. stark)
509	4 (schwach)	fehlt	fehlt
490	6 (mitt. stark)	fehlt	fehlt
481	10 (stark)	10 (stark)	10 (stark)
472,2	10 (stark)	10 (stark)	10 (stark)
467,8	10 (stark)	10 (stark)	10 (stark)
463	6 (mitt. stark)	fehlt	fehlt
461	3 (schwach)	3 (schwach)	3 (schwach)
460	3 (schwach)	3 (schwach)	3 (schwach)
436	3 (schwach)	5 (mitt. stark)	3 (mitt. stark)
430,3	3 (schwach)	5 (mitt. stark)	Kante d. Bande 5 (mitt. stark)
↓ 427	fehlt	fehlt	Bande
424 ↓ 420	fehlt	fehlt	Kante d. Bande 4 (schwach) Bande
398,6	8 zieml. stark	fehlt	fehlt

Versuche mit äufseren Elektroden.

Die Methode von E. Wiedemann und G. C. Schmidt besteht bekanntlich darin, daß man eine Kugel mit einer kleinen Menge des hineingelegten Metalls erhitzt, die Kugel in das hochgespannte Feld einer Influenzmaschine stellt und auf dem Stromweg eine Funkenstrecke bildet.

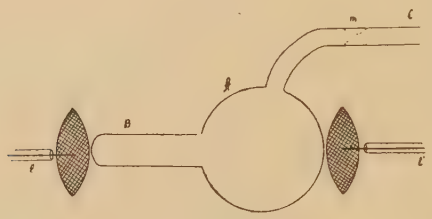
Bei genügend starker Erhitzung werden die Wände der Kugel für den Strom leitend; der Strom geht durch den Dampf und ruft das Leuchten hervor.

Dabei ist es nicht schwer überhaupt ein Leuchten hervorzurufen, jedoch tritt das Leuchten mit den typischen Entladungserscheinungen nur unter bestimmten Umständen auf. In erster Linie ist hier ein passender Druck des Stickstoffs und eine entsprechende Temperatur von großer Bedeutung.

Für das Kadmium hat sich der Druck von 0,1 mm als sehr passend gezeigt, für das Zink ein solcher von 1 mm.

Die Form des Entladungsgefäßes ist auch nicht ohne Einfluß auf das Leuchten. Sehr beständiges und helles Leuchten gaben die Gefäße von der Gestalt (Fig. 8).

Figur 8.



Die Kugel A aus hartem Glas von ungefähr 4 cm Durchmesser hat einen Seitenansatz B von 4 cm Länge und 15 mm Lichtweite. Außerdem besitzt die Kugel eine zweite Seitenröhre C zur Pumpe. Zuerst legt man ein kleines Stückchen Metall in die Kugel, dann verengert man die Stelle *m*, schleift in die Röhre *C* eine passende Röhre aus weichem Glas, welche in Verbindung mit der Pumpe steht und dann kittet man beide Röhren mit Siegellack zusammen. Während der Evakuation erhitzt man die Kugel [1]) bis zum Schmelzen des Metalls. Nach zwei- bezw. dreimaliger Zulassung von Stickstoff in die evakuierte Kugel und nochmaliger Evakuation (jetzt nur bis zum nötigen Druck) wurde die Kugel von der Pumpe abgeschmolzen. Eine so vorbereitete Kugel legt man dann in den elektrischen Ofen hinein, welcher innen mit Glimmer belegt ist. Die Zuleitungsdrähte müssen ebenfalls gut isoliert werden. Zwei dicke Glimmerscheiben waren in ihren Mittelpunkten durchgebohrt, ein Glasrohr wurde durch die beiden Scheiben geführt, innen im Glasrohr befand sich dann der Leiter.

Bei nicht hinreichend sorgfältig ausgeführter Isolation,

---

[1]) Es wurden auch Versuche angestellt, bei welchen das Metall sich in der Röhre *vor* der Verengerung *m* befand. Während der Evakuation erhitzte man die Stelle, wo das Metall war, es schmolz dann und destillierte in die Kugel hinüber. Doch waren die Resultate dieselben wie bei den oben beschriebenen Versuchen.

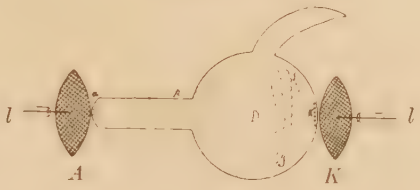
erhielt man niemals eine scharfe Trennung in der Farbe des Leuchtens und keine große Helligkeit.

Die passendste Temperatur war für Cd 450° – 500° C, für Zn 500° – 550°. Eine und dieselbe Kugel kann lange Zeit benutzt werden; meistens destillierte dann Metall in die Seitenröhren, aus denen man es dann durch Erhitzung wieder in die Kugel überführte.

Das Leuchten und die Farbentrennung waren nach dieser Operation gleich gut. Man darf also diese leuchtende Kugel, als eine „Metalldampflampe" betrachten[2]).

Das Bild der Erscheinung beim Cd-Dampf ist folgendes (Fig. 9).

Figur 9.



A – die Anode, K Kathode, a – anodisches Licht, p – positive Säule. D — der Dunkeltrennungsraum; F – negatives Glimmlicht; K – die erste Kathodenschicht; l und l' Zuleitungsdrähte.

Die positive Säule hat eine blaue Farbe im Ansatzrohr und ist in der Kugel selbst grün. Bei niedrigen Temperaturen hat die ganze positive Säule grüne Farbe. Meistens wurde eine ungeschichtete positive Säule beobachtet. Das negative Glimmlicht ist weißlich-rot gefärbt, bei niedriger Temperatur hat es rötlich-violette Farbe.

Bei höherer Temperatur trat (analog wie bei den Röhren mit inneren Elektroden) die Endform der Entladung hervor, mit gelblichem stark entwickeltem negativen Glimmlicht.

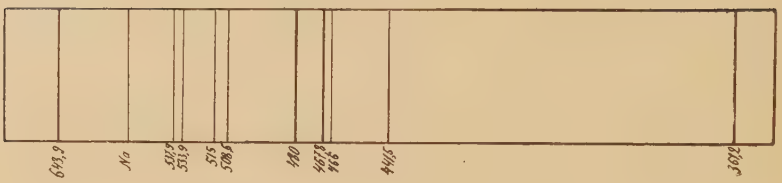
Die nachstehenden Figuren (Fig. 10) zeigen das Spektrum von einer solchen Kugel. Die Kugel wurde bei 0,1 mm Druck des Stickstoffs von der Pumpe abgeschmolzen; T = 480° C.

---

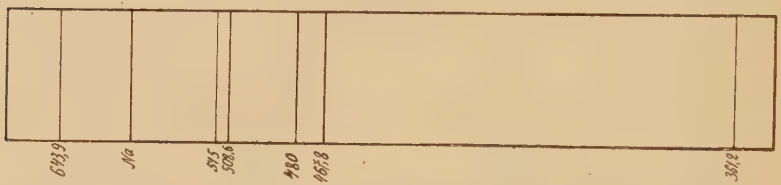
[1]) M. Hamy, (C. R. 124. p. 749—752. 1897) beschreibt etwa ein Jahr nach der Publikation der Arbeit von E. Wiedemann und Schmidt eine solche Cd-Lampe; sie ist eine Geisslerröhre mit äußeren Elektroden; die Röhre wird in ein Kupferrohr mit Fenster gelegt und durch Gasbrenner erhitzt. Das Leuchten ruft man durch den Strom von einem Induktorium mit Kondensator hervor. Die Röhre wird end-on beobachtet. Die einzelnen Teile des Glimmstromes können hier nicht beobachtet werden.

Figur 10. Cd.

A. Spektrum des negativen Glimmlichts.



B. Spektrum der positiven Säule.



Man sieht also, daß das Spektrum des negativen Glimmlichtes linienreicher ist als das Spektrum der positiven Säule.

In der positiven Säule wurde auch der kontinuierliche Grund beobachtet (von ca. 530 $\mu\mu$ bis zu 420 $\mu\mu$); Banden zeigten sich nicht. Bei einer Temperatur von 360° verschwindet der Unterschied zwischen beiden Spektren. Demgemäß wird auch die Farbe des Leuchtens gleichmäßiger. Die Linien des negativen Glimmlichts zeigen sich jetzt auch auf der Anode und in dem positiven Licht. Nimmt die Temperatur zu, so fangen die Linien, welche für das negative Glimmlicht charakteristisch sind, aus dem positiven Licht zu verschwinden. Zuerst verschwinden die langwelligen Linien 537,9 $\mu\mu$, 533,9 $\mu\mu$. Bei ungefähr 440° C. verschwand die Linie 441,5 $\mu\mu$. Nur bei der niedrigen Temperatur (also bei niedrigem Dampfdruck) zeigten sich die langwelligen Linien. Bei höherer Temperatur dagegen traten kurzwellige Linien auf. Wir haben hier wenn auch indirekt eine Bestätigung des schon früher ausgesprochenen Satzes von der Verschiebung mit steigender Temperatur der Strahlungsintensität nach dem Violett.

Die Tabelle V gibt die Ergebnisse der Aufnahmen an Kugeln mit Cd-Dampf.

Tabelle V.

Cd

Wellenlänge	Spektrum des negativen Glimmlichts A	Spektrum der positiven Säule B
643,9	10 (stark)	8 (zieml. stark)
537,9	6 (mitt. stark)	fehlt
533,9	6 (mitt. stark)	fehlt
515	6 (mitt. stark)	6 (mitt. stark)
508,6	8 (zieml. stark)	8 (zieml. stark)
480	10 (stark)	10 (stark)
467,8	9 (stark)	9 (stark)
466	5 (schwach)	fehlt
441,5	7 (mittl. stark)	fehlt
361,2	8 (zieml. stark)	10 (stark)

Zn-Dampf.

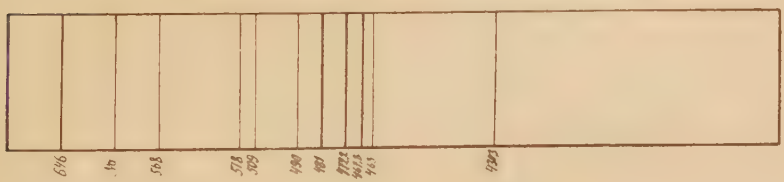
Die Erscheinung beim Zn-Dampf ist die folgende. Die positive Säule im Temperaturintervall 500° -550° C. ist blau, die Anode wird rosa gefärbt; das negative Glimmlicht hat rote Farbe.

In der positiven Säule wurde (bei der Endform des Leuchtens) der kontinuierliche Grund beobachtet (von 460 $\mu\mu$ bis zu 410 $\mu\mu$).

Die Spektra des negativen Glimmlichtes und der positiven Säule sind aus der Fig. 11 und der Tabelle VI zu ersehen. Das negative Glimmlichtspektrum ist linienreicher.

Figur 11. Zn.

A. Spektrum des negativen Glimmlichts.



B. Spektrum der positiven Säule.

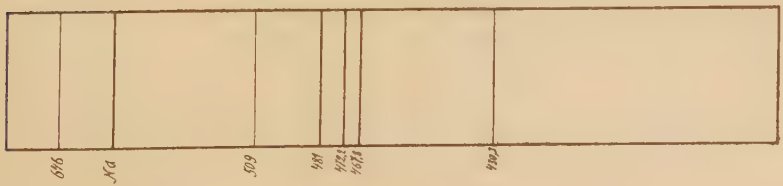


Tabelle VI.

Wellenlänge	Spektrum des negativen Glimmlichts	Spektrum der positiven Säule
646	10 (stark)	8 (zieml. stark)
568	5 (schwach)	fehlt
518	6 (mitt. stark)	fehlt
509	5 (schwach)	5 (schwach)
490	6 (mitt. stark)	fehlt
481	10 (stark)	10 (stark)
472,2	10 (stark)	10 (stark)
467,8	10 (stark)	10 (stark)
463	6 (mitt. stark)	fehlt
430,3	4 (schwach)	4 (schwach)

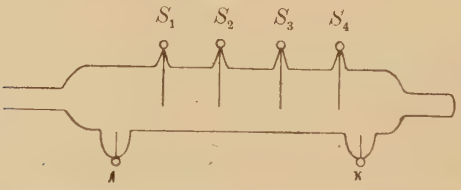
Potentialmessungen in Cd- und Zn-Dämpfen.

§ 1. Versuchsanordnung.

Da jedenfalls der Spannungsabfall in dem Entladungsrohre für das Auftreten verschiedener Spektren von wesentlichsten Einfluß ist, wurden Potentialmessungen [3]) in Cd- und Zn-Dämpfen angestellt.

Als Apparat diente ein Rohr von der Gestalt (Fig. 12).

Figur 12.



Die Dimensionen des Rohres, die Abstände zwischen den Sonden änderten sich nicht sehr bedeutend bei den Versuchen (in einem Falle waren die Dimensionen folgende: die Weite des Rohres 3 cm, der Abstand A—K 14 cm; S_4—K 1 cm, S_4—S_3 3,5 cm; S_3—S_2 3,5 cm; S_2—S_1 3,5 cm; S_1—A 2,5 cm).

Die Röhren wurden aus Thüringer Glas von mittlerer Härte geblasen. Nach einem Versuch sprang oft das Rohr (meistens bei der Abkühlung). Außerdem wurden während dem Versuche (nach 5—6 Stunden Arbeit) die Sonden (aus Platindraht) oft unbrauchbar, auf denselben lagerte nämlich das Metall ab, sie wurden dann dicker (z. B. von 0,3 mm

[1]) Einige Vorversuche in dieser Richtung hat Herr Dr. W. Matthies im Erlanger Institut angestellt.

ursprünglicher Dicke bis zu 9 mm nach dem Versuch), lockerer und krümmten sich, so daß sie aus der Strombahn herausgezogen wurden[1]).

Die Versuche wurden immer mit ursprünglicher Stickstofffüllung angestellt. Als Ofen diente ein elektrischer Ofen von 50 cm Länge und 67 mm Lichtweite; die gesamte Länge des Nickeldrahtes für den Ofen war ca. 55 Meter; der Widerstand des Ofens bei Zimmertemperatur war ca. 11 Ω, bei 515° ca. 30 Ω.

Man musste bei diesen Versuchen möglichst gleichmässige Temperatur längst der Röhre herstellen und möglichst gut isolieren: Asbestglimmerscheiben mit passenden Löchern für die Glasröhrchen mit den zuleitenden Drähten zeigten sich als genügend gute Wärme- und Elektrizitäts-Isolatoren. Die Messungen der Potentialdifferenzen wurden mittels eines Quadratelektrometers in sogenannter Nadelschaltung ausgeführt.

Als Hilfsbatterie diente eine Batterie von 20- 40 kleinen Akkumulatoren. Vor und nach jeder Versuchsreihe wurde die Elektrometerkonstante bestimmt.

§ 2. Im folgenden sind die Ergebnisse der Potentialmessungen bei einigen Röhren mit Cd- und Zn-Dampf tabellarisch gegeben.

V_K bedeutet die zwischen der Kathode und der Sonde S_4, V_A die zwischen Anode und der Sonde S_1 gemessene Potentialdifferenz. Der mittlere Potentialgradient in Volt pro Zentimeter gemessen wird durch $\frac{\Delta V}{\Delta X}$ bezeichnet. Von grosser Bedeutung für die Werte des Kathoden- und Anodenfalles sowie für die der Potentialgradienten zeigte sich die Temperatur des Ofens. Wir wollen hier, wie auch früher geschah, annehmen, dass es sich hier nicht um einen Einfluss der Temperatur auf Gradienten und Kathodenfall handelt, sondern dass vielmehr hier nur der Dampfdruck der zu untersuchenden Metalldämpfe von Einfluss ist; deshalb ist im folgenden neben der angegebenen Temperatur des Ofens auch der wahrscheinliche Dampfdruck angegeben[2]). Oberhalb gewisser Temperatur zeigte sich im Allgemeinen kein normaler Kathodenfall. Ausserdem wurden bisweilen Veränderungen in den Werten des Kathoden- und Anodenfalles sowie der Potentialgradienten bei scheinbar konstant bleibenden Bedingungen beobachtet.

---

[1]) Ein derartiges Verhalten des Platin zu den untersuchenden Metalldämpfen wurde auch in den Röhren ohne Strom beobachtet. Das Eisen und das Aluminium zeigten sich dagegen unter gleichen Bedingungen vollkommen indifferent.

[2]) Über die Messungen des Dampfdruckes von Barus und die von ihm benützten Formel siehe oben Seite 10 u. 11.

Es scheint, als ob die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung in der Erhitzung der Kathode bei lang anhaltender Entladung liegt.

Tabellen VII und VIII beziehen sich auf den normalen Kathodenfall in Cd-Dampf. Die positive Säule war ungeschichtet, sie erstreckte sich etwas mehr als auf der Hälfte der Röhre, so dass die Sonden S_1, S_2, stets im positiven Licht blieben. Der Kathodenfall zeigte sich von der Stromstärke und dem Druck unabhängig, sein Mittelwert ist 302,9 Volt. Die Potentialgradienten nehmen bei der Zunahme der Stromstärke ab, was ungefähr, wie auch sonst, durch die Formel $g = \alpha - \beta i$ ausgedrückt werden kann.

Tabelle VII.

Cd; B (Druck) 3 mm; Temperatur 495° C. (wahrsch. Dampfdruck 0,46 mm); L (Durchmesser des Rohres) 30 mm.

Für den Potentialgradient $S_2 - S_1$; $\alpha = 14{,}9$; $\beta = 0{,}8$.

i in 10^{-3} Amp.	V_K $a_5 = 1{,}2$ cm	$\frac{\Delta V}{\Delta X}$ Zwischen		V_A $a_1 = 1{,}2$ cm
		$S_4 - S_3$ $a_4 = 3{,}8$	$S_2 - S_1$ $a_2 = 3{,}8$	
1	306,7	41,4	14,2	108
1,5	306,5	36,7	13,7	107,5
1,8	308	35,5	13,4	97,5
2,8	311	32,2	12,6	96,7

Tabelle VIII.

$T = 495°$ C. (W. Ddr. 0,46 mm). $i = 1{,}5.10^{-3}$ Amp.: L = 30 mm.

B (Druck des Stickstoffs)	V_K
0,2	300
0,5	295,2
1,	291,3
1,3	295,8
2,15	305,2
3,3	309

Die Tabelle IX enthält die Messungen bei verschiedenen Drucken des Stickstoffs, als der Kathodenfall nicht mehr normal war.

Tabelle IX.

Cd. T = 550—554° C. (W. D-dr. 30—32 mm); i = 2.10^{-3} Amp.; L = 30 mm.

B	V_K	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen		V_A
	$a_5 = 1.2$	$S_4 - S_3$ $a_4 = 3{,}8$	$S_2 - S_1$ $a_2 = 3{,}8$	$a_1 = 1.2$
0,13	800	9	4	217
0,2	754	20	6,5	178
0,5	605	29,5	8	175
0,8	380	27,6	12,8	172
1	371	31,7	13,4	172
1,2	350	34,7	13,8	160
1,5	340	34,8	14,4	151
3	309	38,3	14,8	149

Tabelle X gibt die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Temperaturen des Ofens (bei verschiedenen Dampfdrucken).

Tabelle X.

Cd. B = 3 mm. i = 3.10^{-3} Amp.; L = 30 mm.

T	W.D-dr.	V_K	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen		V_A
		$a_5 = 1{,}2$ cm	$S_4 - S_3$ $a_4 = 3{,}8$ cm	$S_2 - S_1$ $a_2 = 3{,}8$ cm	$a_1 = 1{,}2$ cm
604	54,93 mm	340,8	38,6	10,4	150,8
594	47,79	337	36	12	121,5
580	43,9	333	36	12,2	110
502	8	305,8	35,2	17	85,8
450	3,62	363	34,2	23,2	65,8
440	2,9	257	31,8	25,3	69
324	0,07	242	24	34	70
296	sehr klein	265	9,6	37	83

Tabellen XI und XII beziehen sich auf den normalen Kathodenfall in Zn-Dampf. Auch bei dem Zn ist der normale Kathodenfall nur bei ziemlich niedrigen Temperaturen möglich (dann wird er von der Stromstärke und dem Druck unabhängig sein); sein Mittelwert ist ca. 224 Volt.

Tabelle XI.

Zn. L = 30 mm (Durchmesser des Rohres). T = 435° (W. D-dr. 0,2 mm).

i Stromstärke in 10^{-3} Amp.

i	V_K Dr. = 2,7 mm a = 1 cm	i	V_K Dr. = 1,8 mm	i	V_K Dr. = 1,2 mm
2,25	245	1,6	186	0,7	203
2,4	245	2	196	1,55	224
2,5	244	2,8	200	2,5	224
3,5	249	4,5	211	2,6	218
4,5	250			3,5	234
5,1	255				

Tabelle XII.

Zn. L = 30 mm. T = 435° C. (W. D-dr. 0,2 mm); $i = 2{,}5.10^{-3}$ Amp.

B (Druck des Stickstoffs	V_K
0,13	240
0,25	216
1,1	244
1,2	224
1,7	200
1,8	200
1,96	200
2,7	244

Tabelle XIII zeigt den Verlauf der Entladung bei nicht mehr normalen Kathodenfall. Die Potentialgradienten in der positiven Säule nehmen mit Steigen der Stromstärke ab, was durch die Formel $g = \alpha - \beta i$ ziemlich gut ausgedrückt werden kann. (Für S_2-S_1, $\alpha = 27$, $\beta = 2{,}8$.)

Tabelle XIII.

Zn. Druck 1 mm. T = 670° (W. D-dr. 25,6 mm); L = 30 mm.

i	V_K 1 cm	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$ zwischen				V_A 2,5 cm
		S_4—S_3 3,5 cm	S_3—S_2 3,5 cm	S_2—S_1 3,5 cm		
				beobacht.	berechn.	
1	305	19	22,6	24	24,2	228
1,5	315	19	22	22,6	22,8	224
2	365	13	15	21,6	21,4	227
2,5	415	11	13	19,8	20	244
3,3	418	10	11,4	17,6	17,8	237

In der Tabelle XIV sind neben den Werten des mittleren Potentialgradienten (in Volt/cm) in der ungeschichteten positiven Säule für Cd- und Zn-Dampf diejenigen für Stickstoff und Quecksilber nach Untersuchungen anderer Beobachter gegeben. L bedeutet wie früher den Durchmesser des Entladungsrohres, W.D-d. den wahrscheinlichen Dampfdruck, J Stromstärke, B Druck des Gases in dem Rohre.

Tabelle XIV.

Cd. L = 30 mm W. D-dr. 30 mm $I = 2.10^{-3}$ Amp.		Zn. L = 30 mm W. D-dr. 25,6 mm $I = 3{,}3.10^{-3}$ Amp.		N_2. L = 30 mm $I = 1{,}2.10^{-3}$ Amp.		Hg. L = 24 mm $I = 0{,}35.10^{-3}$ Amp.	
B in mm	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	B	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	B	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$	B	$\frac{\Delta V}{\Delta x}$
0,1	6	0,1	15	0,1		4,8	11,2
0,4	13	0,4	18	0,4	17	6,4	12,7
0,9	20	0,9	20	0,9	32	9,2	14,8
1,4	24	1,4	22	1,4	43	13	16,9
1,9	25	1,9	24	1,9	54	16,7	18,6
2,4	26	2,4	30	2,4	62		
3	27	3	32	3	77		
Beobachter: Pospielow		Beobachter: Pospielow		Beobachter: A. Herz[1])		Beobachter: J. Stark[2])	

Resultate.

1. Die Cadmium- und Zink-Dämpfe zeigen je nach den Umständen Spektra verschiedener Ordnungen in den einzelnen Teilen des Glimmstromes; und zwar sowohl in Röhren mit inneren Elektroden, als auch in Kugeln mit äusseren Elektroden. Letztere können als „Metalldampflampen“ bezeichnet werden.

2. Das kontinuierliche Spektrum zeigen die Metalldämpfe bei genügend grosser optischer Dicke; vor allem aber tritt es in der positiven Säule hervor.

3. Die Cd- und Zn-Dämpfe zeigen in der positiven Säule Banden, die schon von E. Wiedemann und Schmidt beobachtet wurden.

4. Das Linienspektrum des negativen Glimmlichtes bei

[1]) A. Herz, Wied. Ann. 54, 254. 1895.
[2]) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. (Winkelmann IV, 515.)

diesen Metalldämpfen ist linienreicher, als das Spektrum der positiven Säule.

5. Die Länge und die Farbe der positiven Säule ändern sich beträchtlich mit der Änderung des Dampfdruckes.

6. Mit der Veränderung der Farbe bei der positiven Säule geht Hand in Hand die Veränderung des zugehörigen Spektrums in der Weise, dass bei höherem Dampfdruck die kurzwelligen, bei niedrigem Dampfdruck dagegen die langwelligen Linien überwiegend auftreten.

7. Der normale Kathodenfall in Cd- und Zn-Dämpfen kommt, was zu beachten ist, nur bei kleinen Dampfdrucken vor.

8. Die normalen Kathodengefälle in diesen Metalldämpfen betragen in Cd gegen Cd 303 Volt, in Zn gegen Zn 224 Volt.

9. Die Potentialgradienten in der positiven Säule nehmen mit steigender Stromstärke ab, was für kleine Intervalle durch die Formel $g = \alpha - \beta i$ ausgedrückt werden kann.

10. Mit steigendem Druck des Stickstoffs wachsen die Gradienten.

Am Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung zu dieser Arbeit und für vielfache Unterstützung bei derselben meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt und Herrn Prof. Dr. R. Reiger sei für manchen wertvollen Ratschlag mein bester Dank erstattet.

Erlangen, Juni 1907.

Vita.

Ich, Alexander Petrowitsch Pospielow, bin am 1. Oktober 1875 in Tula (Russland) von dem Pfarrer Peter Pospielow und seiner Ehefrau Nadieschda Pospielow geboren und gehöre der russisch-orthodoxen Kirche an. Ich habe in den Jahren 1883—1886 die Elementarschule, 1886—1890 die geistliche Schule (mit Latein und Griechisch) und in den Jahren 1890—1896 das geistliche Seminar besucht; im Mai 1896 habe ich das letztere absolviert. Im August 1896 wurde ich als wirklicher Student der Kaiserlichen Universität Warschau immatrikuliert und habe mir daselbst durch eine Prüfung im Jahre 1900 den Titel eines Kandidaten erworben. Ich wurde darauf beim neu eröffneten polytechnischen Institut in Warschau als Assistent der Physik angestellt. Während der Zeit dieses Amtes habe ich auch deutsche Universitäten besucht: als Hörer im Sommer 1901 in Erlangen und im Sommer 1904 in Leipzig; im April 1906 wurde ich in der Erlanger Universität als Student immatrikuliert. In Leipzig habe ich die Vorlesungen des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald und Herrn Prof. Dr. R. Luther, in Erlangen die Vorlesungen von Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann, Geheimrat Prof. Dr. P. Gordan, Prof. Dr. H. Lenk, Prof. Dr. M. Nöther und Prof. Dr. A. Wehnelt gehört.